

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5301157号
(P5301157)

(45) 発行日 平成25年9月25日 (2013.9.25)

(24) 登録日 平成25年6月28日 (2013.6.28)

(51) Int. Cl.	F I
CO8G 61/10 (2006.01)	CO8G 61/10
HO1L 51/50 (2006.01)	HO5B 33/14 B
CO9K 11/06 (2006.01)	CO9K 11/06 680
CO7C 25/22 (2006.01)	CO7C 25/22
HO1L 29/786 (2006.01)	HO1L 29/78 618B
請求項の数 11 (全 28 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2007-525255 (P2007-525255)
 (86) (22) 出願日 平成17年8月11日 (2005.8.11)
 (65) 公表番号 特表2008-509266 (P2008-509266A)
 (43) 公表日 平成20年3月27日 (2008.3.27)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2005/008718
 (87) 国際公開番号 W02006/015862
 (87) 国際公開日 平成18年2月16日 (2006.2.16)
 審査請求日 平成20年8月8日 (2008.8.8)
 (31) 優先権主張番号 04019030.8
 (32) 優先日 平成16年8月11日 (2004.8.11)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 597035528
 メルク パテント ゲーエムベーハー
 ドイツ国, D-64293 ダルムスタット
 フランクフルター ストラッセ 25
 O
 (74) 代理人 100088683
 弁理士 中村 誠
 (74) 代理人 100108855
 弁理士 蔵田 昌俊
 (74) 代理人 100075672
 弁理士 峰 隆司
 (74) 代理人 100109830
 弁理士 福原 淑弘
 (74) 代理人 100095441
 弁理士 白根 俊郎

最終頁に続く

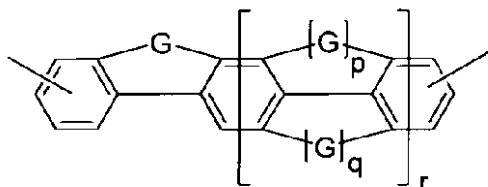
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネセンスデバイスに使用されるポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

任意に置換される、式(1)により表わされる第一の繰り返し単位と、任意に置換されるトリアリーールアミン繰り返し単位から選択される第二の繰り返し単位を含むポリマー:

【化 1】



式中、G は各々独立に、 CR_2 (R は各々独立に H 又は置換基を表わす。) であり、
 r は 2 以上であり、
 p は各々独立に 0 又は 1 であり、各々対応する q は他方の 0 又は 1 である。

【請求項 2】

R は、各々独立に、水素、 $C_1 \sim C_{40}$ アルキル、アルコキシ、アリーール、アリーールオキシ、ヘテロアリーール及びヘテロアリーールオキシからなる群から選択される、請求項 1 に記載のポリマー。

【請求項 3】

少なくとも 2 つの隣接する二価の残基 G が、互いにシス型立体配置の関係にある、請求

項 1 又は 2 に記載のポリマー。

【請求項 4】

少なくとも 2 つの隣接する二価の残基 G が、互いにトランス型立体配置の関係にある、請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のポリマー。

【請求項 5】

隣接する 2 価の残基 G の第一の一对が互いにトランス型立体配置の関係にあり、隣接する二価の残基 G の第二の一对が互いにシス型立体配置の関係にある、請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のポリマー。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のポリマーを含有する有機電子デバイス。

10

【請求項 7】

前記ポリマーが正孔注入の第一電極と電子注入の第二電極との間の層中に含有されている、請求項 6 に記載の有機電子デバイス。

【請求項 8】

エレクトロルミネセンスデバイスである、請求項 6 又は 7 に記載の有機電子デバイス。

【請求項 9】

開閉装置である、請求項 6 に記載の有機電子デバイス。

【請求項 10】

第一の面と第二の面を有する絶縁体、該絶縁体の第一の面上に配置されたゲート電極、該絶縁体の第二の面上に配置された請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のポリマー、及びオリゴマー又はポリマー上に配置されたドレイン電極及びソース電極を具備する電界効果トランジスタ。

20

【請求項 11】

請求項 10 に記載の電界効果トランジスタを含む集積回路。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機半導体ポリマー、該ポリマーを製造するためのモノマー、該ポリマーの製造方法及び有機光電子デバイスにおける該ポリマーの使用に関するものである。

【背景技術】

30

【0002】

有機半導体ポリマーは数十年前から知られている。有機半導体ポリマーは、この十年間、トランジスターとしての、また有機光起電装置（特に太陽電池）を含む光電子デバイス、有機光検出器、及びポリマー発光素子としても知られているエレクトロルミネセンスデバイス（例えば、特許文献 1 を参照）の分野における適用が益々見出されている。

【0003】

ポリマー発光素子は、負電荷キャリア注入電極、正電荷キャリア注入電極及び該二つの電極の間に位置する高分子発光物質層を含む。二つの電極間での電圧の印加は、正孔として知られる正電荷キャリアを正電荷注入電極から注入させ、負電荷キャリア、すなわち電子を負電荷キャリア注入電極から注入させる。正孔と電子は高分子発光物質層中で結合し、発光しながら減衰する励起子を形成する。エレクトロルミネセンスデバイスは、また、電極から発光ポリマー層への電荷キャリア伝達層を更に含み得、および/または、該発光ポリマー自体が発光ユニットに加え電荷伝達ユニットを含み得る。

40

【0004】

エレクトロルミネセンスデバイスにおいて用いられるポリマー材の性質は、デバイスの性能に極めて重要である。用いられる材料には、特許文献 1 に開示されているポリ（フェニレンビニレン）、特許文献 2 に開示されているポリフルオレン、及び特許文献 3 に開示されているポリ（アリアルアミン）が含まれる。特許文献 4 乃至 7 に開示されているように、共重合体及びポリマーの混合がかかるデバイスに有用であることが見出された。ポリ（アリアルアミン）は、芳香族基が特許文献 8 に記載のトリアジンのようなヘテロ芳香族

50

部を含み得ることが開示されている。共重合体およびモノマーユニットが異なるポリマーの混合は、デバイスにおける異なる機能、すなわち、電子伝達、正孔伝達及び発光を提供するために使用される。

【0005】

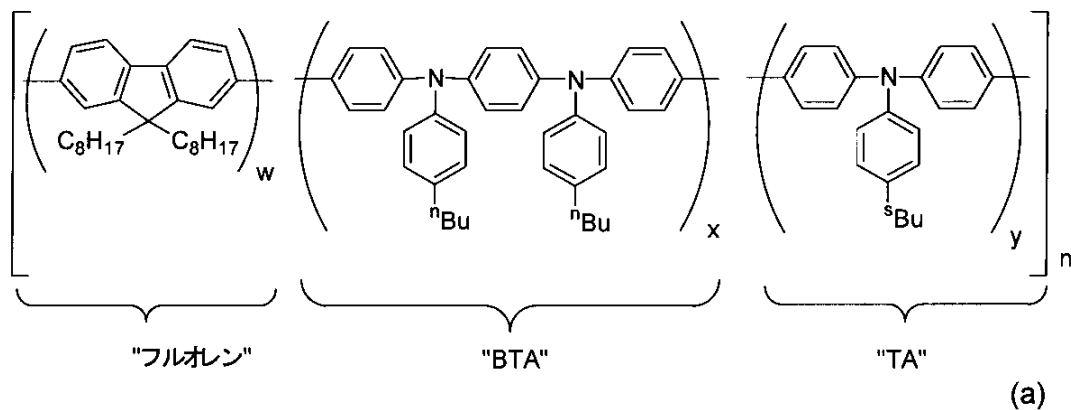
特に、アリーレン (arylene) 繰り返し単位鎖 (例えば、ジアルキルフルオレン繰り返し単位を含むホモポリマーまたはブロック共重合体) は、電子伝達材として用いることができる。かかる電子伝達特性に加え、ポリフルオレンは、従来の有機溶媒に可溶性であるという利点を有し、且つ優れたフィルム形成特性を有する。更に、フルオレンモノマーは、得られるポリマーの部位的規則性の高度な調節を可能とするヤマモト重合、又はスズキ重合に従順である。

10

【0006】

ポリフルオレンを基盤とするポリマーの一例は、特許文献6に開示の式(a)で表される青色エレクトロルミネセンスポリマーである。すなわち、

【化3】



20

【0007】

式中、 $w + x + y = 1$ 、 $w > 0.5$ 、 $0 < x + y < 0.5$ 、 $n > 2$ である。

30

【0008】

このポリマーにおいて、フルオレンと表記されたジオクチルフルオレン鎖は電子伝達ユニットとして機能し、TAと表記されたトリフェニルアミンは正孔伝達ユニットとして機能し、BTAと表記されたビス(ジフェニルアミノ)ベンゼン誘導体は発光ユニットとして機能する。

【0009】

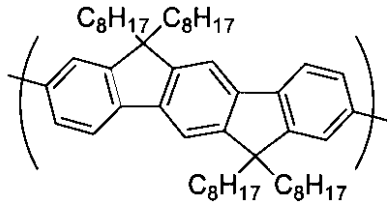
電子伝達および発光ユニットの選択肢の探求をもたらしたフルオレンを基盤とするポリマーに関わる多くの問題点がある。これら問題点には、フルオレンユニットの制限された正孔伝達性能、凝集体を形成するフルオレンユニットの傾向、および、青色発光がフルオレンを基盤とするポリマーから生ずる際、人の目に最も敏感である電磁スペクトル領域において発光が生じないという事実が含まれる。

40

【0010】

フルオレンを基盤とするポリマーに変わるものを提供するための試みの中で、下記式(b)に示されるテトラオクチル置換トランスインデノフルオレン(トランス-IF)ユニットを含む発光ポリマーが非特許文献1に開示されている。

【化4】



(b)

10

【0011】

かかるテトラオクチルトランスインデノフルオレンユニットを含むポリマーは、敏感な人の目に適合する青色発光をもたらす深色移動した発光波長を有すると記載されている。これらポリマーは、ニッケル触媒の存在下、対応するジプロモモノマーの重合により形成される。特許文献9には、ジベンゾチオフェン又はジベンゾフランユニットを含む共役ポリマー、およびポリマーLEDにおけるその使用が開示されている。これらフルオレン類縁体は、橋かけO又はS原子を含む。特許文献10には、橋かけP又はSi原子を含むフルオレン類縁体が開示されている。双方の場合において、橋かけ原子はヘテロ原子である。

【特許文献1】国際公開第90/13148号パンフレット

20

【特許文献2】国際公開第97/05184号パンフレット

【特許文献3】国際公開第98/06773号パンフレット

【特許文献4】国際公開第92/03490号パンフレット

【特許文献5】国際公開第99/54385号パンフレット

【特許文献6】国際公開第00/55927号パンフレット

【特許文献7】国際公開第99/48160号パンフレット

【特許文献8】国際公開第01/49769号パンフレット

【特許文献9】EP1344788

【特許文献10】EP1318163

【非特許文献1】Marsitzky等, *Advanced Materials*, 2001, 13, 1096-1099.

30

【発明の開示】

【0012】

発明の要約

本発明は、上記に概要を示した1又は2以上の問題点を解決することを目的とする。

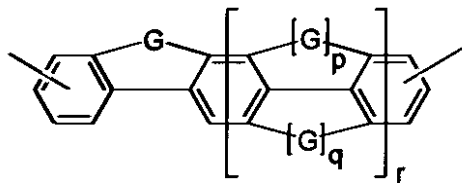
本発明者等は、優れた電氣的及び光学的特性を有しつつ容易に処理できる新規なジインデノフルオレンモノマー、そのヘテロ原子類縁体、および該モノマーを含有するポリマーを開発した。

【0013】

すなわち、第一の態様において、本発明により、任意に置換される、式(1)により表わされる第一の繰り返し単位を含むポリマーが提供される。

40

【化5】



(1)

10

【0014】

式中、Gは各々独立に二価の残基であり、rは1以上であり、pは各々独立に0又は1であり、各々対応するqは他方の0又は1であり、ここでGは、rが1のときヘテロ原子を含有する。

任意に、rは2以上である。

【0015】

任意に、Gは、各々独立に、 CR_2 、NR、PR、POR、BR、O、S、SO、 SO_2 及びSiR₂(Rは各々独立にH又は置換基を表わす。)からなる群から選択される。 CR_2 およびSiR₂において、二つのR基は結合して環を形成してもよい。

20

【0016】

r = 1である場合、Gは、好ましくは、各々独立に、NR、PR、POR、BR、O、S、SO、 SO_2 及びSiR₂からなる群から選択される。

【0017】

r > 1である場合、Gは、好ましくは、各々独立に、 CR_2 、NR、PR、POR、BR、O、S、SO、 SO_2 及びSiR₂(Rは上記に規定の通りである。)からなる群から選択される。

【0018】

好ましい形態において、Rは、各々独立に、水素、 $C_1 \sim C_{40}$ アルキル、アルコキシ、アリール、アリーロキシ、ヘテロアリール及びヘテロアリーロキシからなる群から

30

【0019】

他の好ましい形態において、少なくとも1のGが CR_2 又はSiR₂であり、ここでR基は連結して環を形成している。

【0020】

任意に、該ポリマーは、第二の繰り返し単位を含む。好ましい第二の繰り返し単位は、任意に置換されるトリアリールアミン及び複素環式芳香族化合物である。

【0021】

好ましい一形態において、少なくとも2つの隣接する二価の残基Gが、互いにシス型立体配置の関係にある。

40

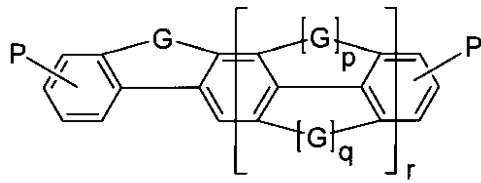
【0022】

好ましい一形態において、少なくとも2つの隣接する二価の残基Gが、互いにトランス型立体配置の関係にある。

【0023】

第二の態様において、本発明により、任意に置換される、式(2)により表わされる化合物を含むモノマーが提供される。

【化6】



(2)

10

【0024】

式中、Gは各々独立に二価の残基であり、rは1以上であり、pは各々独立に0又は1であり、各々対応するqは0又は1の他方であり、Pは各々独立に重合性基を表わし、ここでGは、rが1のときヘテロ原子を含有する。

【0025】

式(2)で表わされるモノマーの好ましい特性は、式(1)で表わされる繰り返し単位において記載した通りである。

【0026】

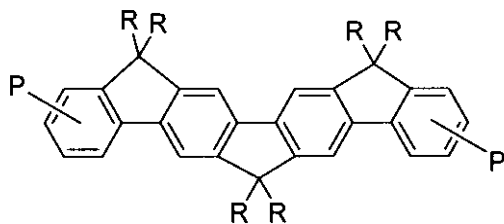
該モノマーの有利な重合技術には、金属錯体触媒の金属原子がモノマーのアリール基と離脱基との間に挿入されている「金属挿入」を介して操作するスズキ及びヤマモト重合が含まれる。従って、各Pは、好ましくは、酸化状態が変動する金属により介在される重縮合に加わることのできる離脱基を表わす。

20

【0027】

好ましい一形態において、 $r = 2$ であり、且つ、該モノマーは、任意に置換される式(5)により表わされる化合物を含む。

【化7】



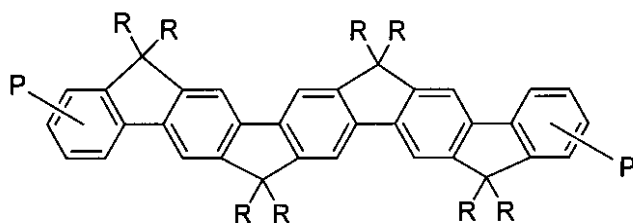
(5)

30

【0028】

他の好ましい形態において、 $r = 3$ であり、且つ、該モノマーは、任意に置換され式(6)により表わされる化合物を含む。

【化8】



(6)

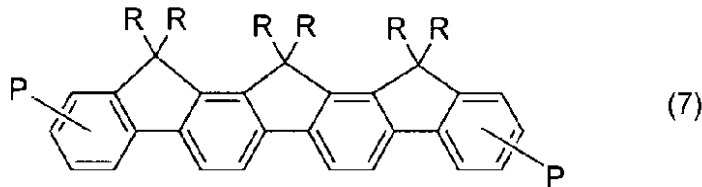
40

50

【0029】

モノマー(3)及び(4)、並びにそれらから誘導される繰り返し単位は、トランス構造である。本発明に係るモノマー及び繰り返し単位はまた、シス異性体であってもよい。例えば、 r が2であるシス異性体が下記式(7)により示される。

【化9】



10

【0030】

第三の態様において、本発明により、本発明の第二の態様において記載の第一のモノマーと、該第一のモノマーと同一でも異なってもよい第二のモノマーとをモノマーを重合させるための条件下において反応させる工程を含む、ポリマーの製造方法が提供される。

【0031】

任意に、該方法は、反応混合物中において下記モノマー：

20

(a) Pが各々ボロン酸基、ボロン酸エステル基及びボラン基から選択されるボロン誘導体官能基である本発明の第二の態様に係るモノマー、および、ハロゲン又は式： $-O-SO_2-Z$ により表される部分から独立に選択される少なくとも二つの反応性官能基を有する芳香族モノマー、又は

(b) Pが各々独立に反応性ハロゲン官能基および式： $-O-SO_2-Z$ により表される部分からなる群から選択される本発明の第二の態様に係るモノマー、および、ボロン酸基、ボロン酸エステル基及びボラン基から選択される少なくとも二つのボロン誘導体官能基を有する芳香族モノマー、又は

(c) 一方のPが反応性ハロゲン官能基又は式： $-O-SO_2-Z$ により表される部分であり、他方のPがボロン酸基、ボロン酸エステル基及びボラン基から選択されるボロン誘導体官能基である本発明の第二の態様に係るモノマー、
を重合させることを含み、該反応混合物中に芳香族モノマーの重合に触媒作用を及ぼすのに好適な触媒が触媒量において含有されるポリマーの製造方法である。

30

【0032】

第四の態様において、本発明により、本発明の第一の態様に係るポリマーを含有する有機電子デバイスが提供される。

【0033】

任意に、本発明の第四の態様に係る該デバイスのポリマーは、正孔注入の第一電極と電子注入の第二電極との間の層中に配置される。

【0034】

一形態において、該有機電子デバイスは、エレクトロルミネセンスデバイスである。

40

【0035】

他の形態において、該有機電子デバイスは、開閉装置である。該開閉装置は、第一の面と第二の面を有する絶縁体、該絶縁体の第一の面上に配置されたゲート電極、該絶縁体の第二の面上に配置された本発明の第一の態様に係るポリマー、及び該オリゴマー又はポリマー上に配置されたドレイン電極及びソース電極を具備する電界効果トランジスタであり得る。

【0036】

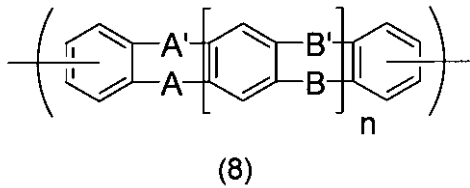
第五の態様において、本発明により、上記電界効果トランジスタを含む集積回路が提供される。

50

【0037】

本発明の第六の態様により、任意に置換される式(8)により表わされる第一の繰り返し単位を含むポリマーが提供される。

【化10】



10

【0038】

式中、Aは結合又は二価の残基の一方であり、A'は結合又は二価の残基の他方であり；

Bは各々独立に結合又は二価の残基の一方であり、各々対応するB'は、独立に、結合又は二価の残基の他方であり；

nは少なくとも1であり；

nが1である場合に、二価の残基であるB又はB'はヘテロ原子を含む。

【0039】

任意に、nは少なくとも2であり、好ましくは2又は3である。

20

【0040】

任意に、二価の残基であるA又はA'は、CR₂、NR、PR、POR、BR、O、S、SO、SO₂及びSiR₂(Rは各々独立にH又は置換基を表わす。)からなる群から選択される。

【0041】

任意に、n=1である場合において、二価の残基であるB又はB'は、NR、PR、POR、BR、O、S、SO、SO₂及びSiR₂からなる群から選択される。

【0042】

任意に、n>1である場合において、二価の残基であるB又はB'は、CR₂、NR、PR、POR、BR、O、S、SO、SO₂及びSiR₂からなる群から選択される。

30

【0043】

任意に、Rは各々独立に、水素、C₁~C₄₀アルキル、アルコキシ、アリール、アリーロキシ、ヘテロアリール及びヘテロアリーロキシから選択される。

【0044】

任意に、少なくとも一つの二価の残基はCR₂又はSiR₂であり、ここでR基は連結して環を形成している。

【0045】

任意に、第六の態様に係るポリマーは、第二の繰り返し単位を含む。

【0046】

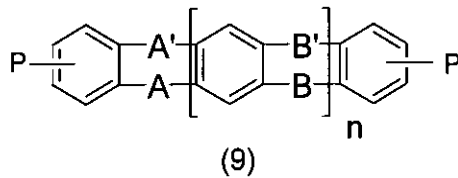
任意に、前記第二の繰り返し単位は、任意に置換されるトリアリールアミン及び複素環式芳香族化合物から選択される。

40

【0047】

本発明の第七の態様により、任意に置換される式(9)により表わされる化合物を含むモノマーが提供される。

【化 1 1】



【 0 0 4 8 】

式中、Aは結合又は二価の残基の一方であり、A'は結合又は二価の残基の他方であり；

Bは各々独立に結合又は二価の残基の一方であり、各々対応するB'は、独立に、結合又は二価の残基の他方であり；

Pは各々独立に重合性基であり；

nは少なくとも1であり；

nが1である場合に、二価の残基であるB又はB'はヘテロ原子を含む。

【 0 0 4 9 】

任意に、nは少なくとも2であり、好ましくは2又は3である。

【 0 0 5 0 】

任意に、二価の残基であるA又はA'は、 CR_2 、NR、PR、POR、BR、O、S、SO、 SO_2 及びSiR₂（Rは各々独立にH又は置換基を表わす。）からなる群から選択される。

【 0 0 5 1 】

任意に、n = 1である場合において、二価の残基であるB又はB'は、NR、PR、POR、BR、O、S、SO、 SO_2 及びSiR₂からなる群から選択される。

【 0 0 5 2 】

任意に、n > 1である場合において、二価の残基であるB又はB'は、 CR_2 、NR、PR、POR、BR、O、S、SO、 SO_2 及びSiR₂からなる群から選択される。

【 0 0 5 3 】

任意に、Rは各々独立に、水素、 $C_1 \sim C_{40}$ アルキル、アルコキシ、アリール、アリーロキシ、ヘテロアリール及びヘテロアリーロキシから選択される。

【 0 0 5 4 】

任意に、少なくとも一つの二価の残基は CR_2 又はSiR₂であり、ここでR基は連結して環を形成している。

【 0 0 5 5 】

任意に、Pは、各々独立に、ボロン酸基、ボロン酸エステル基およびボラン基から選択される反応性ボロン誘導体基；反応性ハロゲン基；または式： $-O-SO_2-Z$ （式中、Zは任意に置換されるアルキルおよびアリールからなる群から選択される。）により表わされる部分から選択される。

【 0 0 5 6 】

本発明の第八の態様により、本発明の第七の態様において記載した第一のモノマーと、該第一のモノマーと同一でも異なってもよい第二のモノマーとを、モノマーを重合させるための条件下において反応させる工程を含むポリマーの製造方法が提供される。

【 0 0 5 7 】

任意に、該方法は、ニッケル又はパラジウム化合物触媒の存在下において実施され、各Pは、酸化状態が変動する金属により介在される重縮合に参加できる離脱基を表わす。

【 0 0 5 8 】

任意に、該方法は、反応混合物中において下記モノマー：

(a) Pが各々ボロン酸基、ボロン酸エステル基及びボラン基から選択されるボロン誘導体官能基である本発明の第七の態様に係るモノマー、および、ハロゲン又は式： $-O-SO_2-Z$ により表される部分から独立に選択される少なくとも二つの反応性官能基を有

10

20

30

40

50

する芳香族モノマー、又は

(b) Pが各々独立に反応性ハロゲン官能基および式： $-O-SO_2-Z$ により表される部分からなる群から選択される本発明の第七の態様に係るモノマー、および、ボロン酸基、ボロン酸エステル基及びボラン基から選択される少なくとも二つのボロン誘導体官能基を有する芳香族モノマー、又は

(c) 一方のPが反応性ハロゲン官能基又は式： $-O-SO_2-Z$ により表される部分であり、他方のPがボロン酸基、ボロン酸エステル基及びボラン基から選択されるボロン誘導体官能基である本発明の第七の態様に係るモノマー、
を重合させることを含み、該反応混合物中に芳香族モノマーの重合に触媒作用を及ぼすのに好適な触媒が触媒量において含有されるポリマーの製造方法である。

10

【0059】

本発明の第九の態様により、本発明の第六の態様に係るポリマーを含有する有機電子デバイスが提供される。

【0060】

任意に、該ポリマーは、正孔注入の第一電極と電子注入の第二電極との間の層中に配置される。

【0061】

任意に、該有機電子デバイスは、エレクトロルミネセンスデバイスである。

【0062】

任意に、該有機電子デバイスは、開閉装置である。

20

【0063】

本発明の第十の態様により、第一の面と第二の面を有する絶縁体、該絶縁体の第一の面上に配置されたゲート電極、該絶縁体の第二の面上に配置された前記に規定のポリマー、及び該オリゴマー又はポリマー上に配置されたドレイン電極及びソース電極を具備する電界効果トランジスタが提供される。

【0064】

本発明の第十一の態様により、本発明の第十の態様に係る電界効果トランジスタを含む集積回路が提供される。

【0065】

本発明の形態において、1又は2以上の架橋炭素原子は、酸素及び硫黄のようなヘテロ原子を含むことの利点をなお得ながら、先行技術のフルオレン又はインデノフルオレンユニットに相当する溶解性を維持するために二価の残基のままであり得る。更に、架橋原子が炭素である場合において、これら化合物は少なくとも3つの架橋位置を有するため、1又は2以上の架橋炭素を置換する選択により、溶解性およびガラス転移温度のような繰り返し単位の特性を変化させる場合のよりよい調節が可能となる。

30

【0066】

繰り返し単位における同一平面上の大きい骨格により、優れた電子伝達性が提供される。単純なインデノフルオレン類縁体(例えば、テトラオクチルインデノフルオレン(T8IF))と比較したとき、対応するIFユニットより、HOMOレベルはわずかに浅く(約0.15 eV真空準位に近い)、LUMOレベルは深い(約0.15 eV)。したがって、新規なモノマーユニットのバンドギャップは広くはなく、LUMOレベルが例えばバリウムなどの一般的なカソードに作用するのにより密接に適合する。したがって、これらユニットは、電子注入および電子伝達に関して明確な利点を示す。

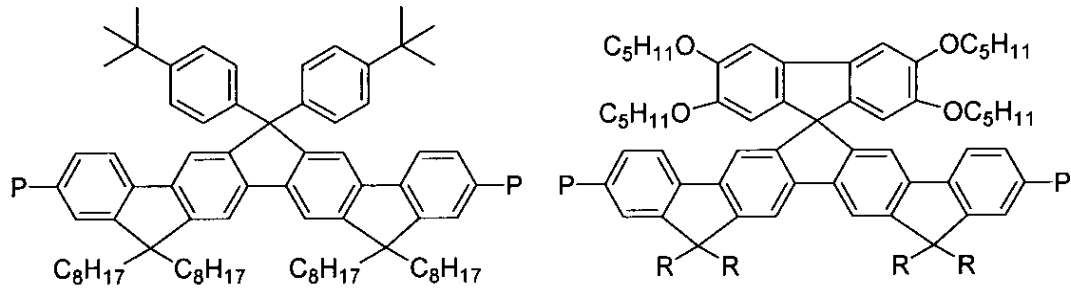
40

【0067】

発明の詳細な説明

本発明者等は、以下に示す新規なジインデノフルオレンモノマー及びそのヘテロ原子類縁体を開発した。

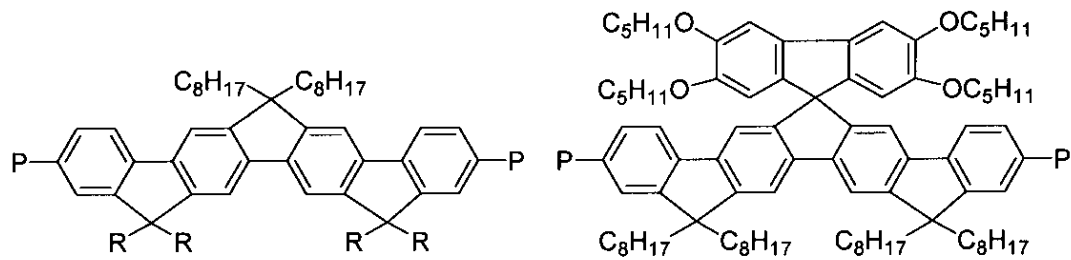
【化12】



P=Br 又はボロン酸エステル P=Br 又はボロン酸エステル
R=4-tBu-フェニル

10

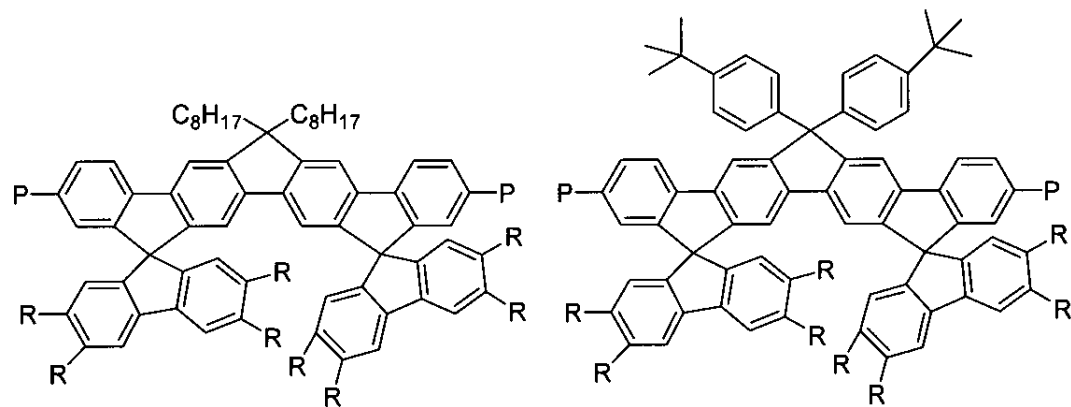
【化13】



P=Br 又はボロン酸エステル P=Br 又はボロン酸エステル
R=4-tBu-フェニル

20

【化14】

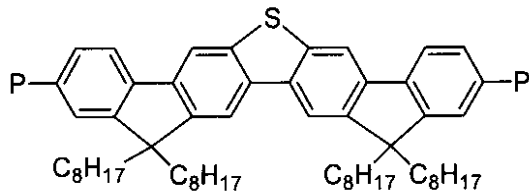


P=Br 又はボロン酸エステル; P=Br 又はボロン酸エステル;
R=iso-OC5H11 R=iso-OC5H11

30

40

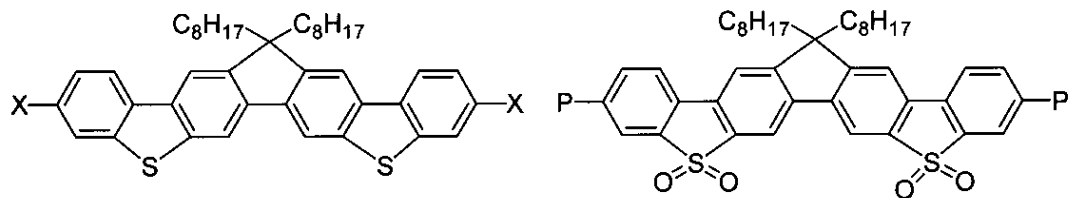
【化15】



P=Br 又はポロン酸エステル

10

【化16】



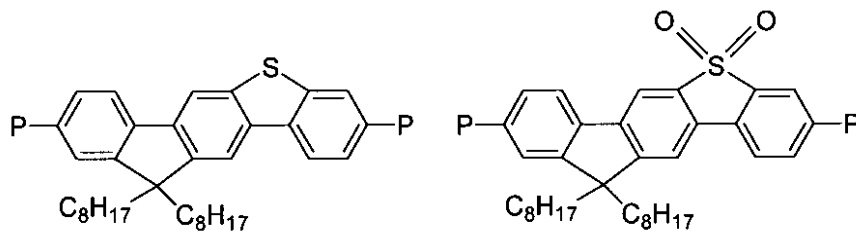
P=Br 又はポロン酸エステル; P=Br 又はポロン酸エステル

20

【0068】

本発明者等は、更に、新規なインデノフルオレンのヘテロ原子置換類縁体を開発した。これらモノマーの例を以下に示す。

【化17】



P=Br 又はポロン酸エステル; P=Br 又はポロン酸エステル

30

【0069】

ポリマーを製造するための上記モノマーの好ましい重合方法は、例えば、WO 00 / 53656 及び WO 03 / 048225 に記載のスズキ重合、および、例えば T. Yamamoto, "Electrically Conducting and Thermally Stable pi-Conjugated Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Processes", Progress in Polymer Science, 1993, 17, 1153-1250、及び WO 04 / 022626 に記載のヤマモト重合、又はスチレ(Stille)カップリングである。例えば、ヤマモト重合による線状重合体の合成において、二つの反応性ハロゲン基 P を有するモノマーが使用される。同様に、スズキ重合の方法により、少なくとも一つの反応基 P がポロン誘導体基である。

40

【0070】

スズキ重合は、部位規則性、ブロック及びランダム共重合体を製造するために用いることができる。特に、ランダム共重合体は、一方の反応基 P がハロゲンであり、他方の反応基 P がポロン誘導体基である場合に用いられ得る。また、第一モノマーの双方の反応基がポロン誘導体であり、第二モノマーの双方の反応基がハロゲンである場合に、ブロック又

50

は部位規則性（特にAB）共重合体が用いられ得る。塊状構造を有するポリマーの合成が、例えば、WO05/014688に詳細に記載されている。

【0071】

スズキ重合では、Pd(0)錯体又はPd(II)塩が使用される。調製されるPd(0)錯体は、Pd(Ph₃P)₄等の少なくとも一つのホスフィン配位子を含む錯体である。他の好ましいホスフィン配位子は、トリス(オルト-トリル)ホスフィン、すなわち、P(o-Tol)₃である。好ましいPd(II)塩には、酢酸パラジウム、すなわち、Pd(OAc)₂が含まれる。スズキ重合は、炭酸ナトリウム、リン酸カリウム、又は炭酸テトラエチルアンモニウム等の有機塩基などの塩基の存在下において行われる。

【0072】

ヤマモト重合では、例えば、ビス(1,5-シクロオクタジエニル)ニッケル(0)等のNi(0)錯体を使用される。

【0073】

上述したハロゲンの代替物として、式-O-SO₂Z(式中、Zは任意に置換されるアルキル及びアリールからなる群から選択される。)で表される離脱基を用いることができる。このような離脱基の好ましい具体例として、トシレート、メシレートおよびトリフラートがある。

【0074】

スズキ重合において、用いられる二つのモノマーの反応基Pについて多数の他の組合せが当業者において明らかであり、以下が含まれる。

【0075】

- ・トリアルキルシロキシを有するボロン酸又はエステル；
- ・テトラフルオロホウ酸ジアゾニウムを有するボロン酸又はエステル(テトラヘドロン・レターズ(Tetrahedron Letters)、1997、Vol.38、No.25、pp4393-4396)；
- ・トリフルオロホウ酸金属塩を有するテトラフルオロホウ酸ジアゾニウム(テトラヘドロン・レターズ(Tetrahedron Letters)、1997、Vol.38、No.25、pp4393-4396)；及び
- ・配位子フリーのパラジウム(例えば、酢酸パラジウム)を用いたハロゲン化アリールを有するトリフルオロホウ酸金属塩(Organic Letters, 2002, Vol.4, No.11, pp1867-1870)。

4~12個の炭素原子を有する1又は2以上のアルキル鎖を含むペンダント基を提供することにより、ポリマーの溶解性が改善され得、またポリマー鎖の凝集が制限され得る。

【0076】

ペンダント基はまた、フルオロ基又はフルオロアルキル基で置換され得る。特に、長鎖パーフルオロアルキル置換基は、ポリマー鎖の凝集を低減すると考えられる。フルオロ及びフルオロアルキル置換アリール基の更なる有利性は、これら基の電子吸引特性がポリマーのLUMOを増加させ、これによりポリマー中へのより効率的な電子注入が可能となり得ることである。

【0077】

アリール基は、フェニル及び置換フェニル等の他のアリール基で置換され得る。

【0078】

本発明に係るモノマーは、単独で重合されホモポリマーを形成してもよいし、1又は2以上のコモナーの存在下において合成され共重合体を形成してもよい。このようなコモナー由来の可能なコリピート単位(co-repeat unit)について以下に概説する。これらコリピート単位の各々が、ハロゲン(好ましくは塩素、臭素又はヨウ素、より好ましくは臭素)、ボロン酸基、ボロン酸エステル基およびボラン基から独立に選択される二つの重合性基を含むコモナーから誘導され得ることは理解されよう。共重合体における異なる電子特性を有するモノマーの使用により、ポリマーの電子特性及び発光特性に対するより大きな度合いによる調節が可能となる。

10

20

30

40

50

【0079】

本発明のモノマーを用いた重合における広範囲のコモノマーが当業者において明らかである。コリピート単位の一つの部類には、アリーレン繰り返し単位、特に、J. Appl. Phys. 1996、79、934に記載の1,4-フェニレン繰り返し単位、EP0842208に記載のフルオレン繰り返し単位、例えばMacromolecules 2000、33(6)、2016-2020に記載のトランス-インデノフルオレン繰り返し単位、EP03014042.0に記載のシス-インデノフルオレン繰り返し単位、例えばEP0707020に記載のスピロピフルオレン繰り返し単位、WO05/014689に記載のジヒドロフェナントレン繰り返し単位及びWO03/020790に記載のスチルベン繰り返し単位(「OPV」繰り返し単位として一般に知られている。)がある。置換基の例には、C₁₋₂₀アルキル又はアルコキシ等の可溶化基；フッ素、ニトロ又はシアノ等の電子吸引基；およびバルキー基(例えばtert-ブチル又は任意に置換されるアリール基)等のポリマーのガラス転移温度(T_g)を増大させる置換基が含まれる。

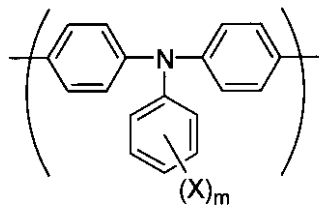
10

【0080】

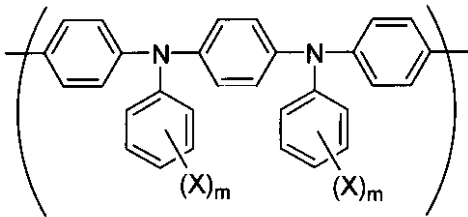
好ましいコリピート単位の更なる部類には、繰り返し単位骨格中に1又は2以上のアミノ基を含む繰り返し単位、例えば、トリアリールアミンを含むコリピート単位等、特に式6-8の繰り返し単位がある。

【化18】

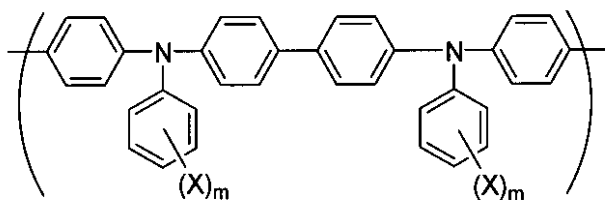
20



6



7



8

30

40

【0081】

式中、Xは、各々独立に、水素又は置換基であり、mは1-3である。好ましくは、少なくとも一つのXは、アルキル、アリール、パーフルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリール及びアリールアルキル基から独立に

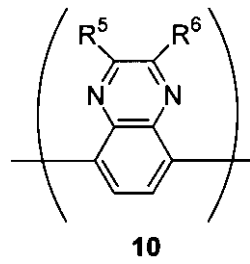
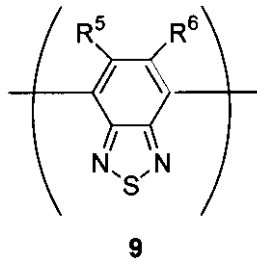
50

選択される。特に好ましいX基は、HOMOレベルを選択することを促進するのに適し、および/または、ポリマーの溶解性を改善するのに適していることから、n-アルキル(特に、n-ブチル)、分岐アルキル(特に、s-ブチル及びt-ブチル)、n-アルコキシ又はトリフルオロアルキル(特に、トリフルオロメチル)基である。mは、好ましくは1又は2であり、より好ましくは1である。Xは、好ましくはメタ又はパラ位に位置する置換基であり、特に好ましくはパラ位に位置する置換基である。

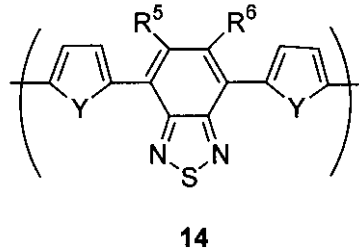
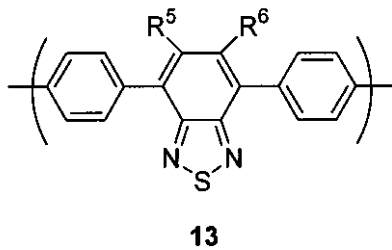
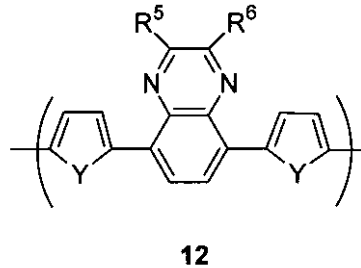
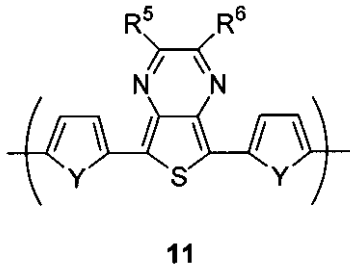
【0082】

このタイプの繰り返し単位におけるトリフルオロメチル基の使用が、WO 01/66618に開示されている。コリピート単位の更なる部類には、任意に置換される2,5-チエニル、ピリジル、ジアジン、トリアジン、アゾール、ジアゾール、トリアゾール、オキサゾール又はオキサジアゾール等のヘテロアリール繰り返し単位;または、任意に置換される、式9-16により表わされる単位が含まれる。

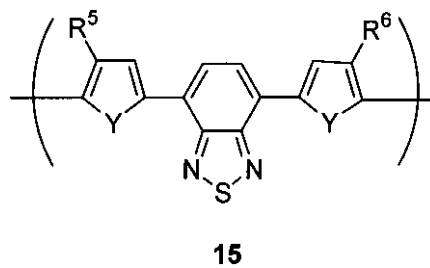
【化19】



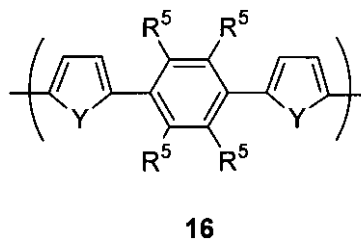
10



20



30



40

【0083】

式中、Yは各々硫黄又は酸素、好ましくは硫黄を表わし、R⁵及びR⁶は同一でも異なってもよく、各々独立に水素又は置換基を表わす。好ましくは、R⁵及び/又はR⁶の1又は2以上は、水素、C₁~C₄₀アルキル、アリール、パーフルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリール又はアリールアルキルから選択される。特に好ましくは、R⁵及びR⁶は、各々独立に、C₁~C₂₀アルキル又はフェニルである。実用的な理由から、R⁵及びR⁶は、双方が置換基である場合

50

には同じであることが好ましい。

【0084】

本発明のジインデノフルオレンモノマー及び複素環式芳香族類縁体は、電子デバイス及び光学素子（特に有機発光素子）において特定の適用を有する。

【0085】

OLEDにおいて使用される場合、本発明に係るポリマーは、正孔輸送、電子伝達および発光特性の少なくとも一つを有する。ポリマーがこれら特性の2以上を有する場合、異なる特性は、ブロック共重合体の異なるモノマー繰り返し単位又はセグメント、特にWO00/55927に記載のポリマー骨格のセグメント又はWO02/26859に記載のペンダント基により提供され得る。また、本発明のポリマーが正孔輸送、電子伝達および発光特性の一つのみ、又は二つを有する場合、残りの要求される特性又はWO99/48160に記載の特性を有する1又は2以上の異なるポリマー、オリゴマー又は低分子量化合物と混合され得る。

10

【0086】

有機発光素子は、第一型の電荷キャリアを注入するための基板上に位置する下層電極、第二型の電荷キャリアを注入するための上層電極、及び該下層電極と上層電極との間に位置する有機発光物質層を含む層状構造を含む。加えて、有機物質の電荷輸送層も該電極間に位置し得る。デバイスの電極間に電圧を加えた際に、反対の電荷キャリア、すなわち電子と正孔が、有機発光物質中に注入される。電子と正孔は、有機発光物質層中で再結合し、発光が生ずる。電極の一方であるアノードは、有機発光物質層中に正孔を注入するのに好適な仕事関数の高い物質を含有し、この物質は、典型的に、4.3 eVを超える仕事関数を有し、インジウムスズ酸化物（ITO）、酸化スズ、アルミニウムドープ酸化亜鉛、インジウムドープ酸化亜鉛、マグネシウムインジウム酸化物、カドミウムスズ酸化物、金、銀、ニッケル、パラジウム、及び白金から選択され得る。アノード物質は、通常、必要に応じてスパッタリング又は蒸着により堆積される。

20

【0087】

他方の電極であるカソードは、有機発光物質層中に電子を注入するのに好適な仕事関数の低い物質を含有する。この仕事関数の低い物質は、典型的に、3.5 eV未満の仕事関数を有し、Li、Na、K、Rb、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Yb、Sm及びAlを含む群から選択され得る。カソードは、これら金属の合金又はこれら金属と他の金属との組合せからなる合金、例えば合金MgAg及びLiAlを含み得る。カソードは、好ましくは多層膜、例えばCa/Al、Ba/Al又はLiAl/Alを含み得る。装置は、カソードと発光層との間に、WO97/42666に開示されているような誘電体層を更を含み得る。特に、カソードと発光物質との間に誘電体層としてフッ化アルカリ又はフッ化アルカリ土類金属を使用することが好ましい。特に好ましいカソードは、厚さ1~10 nmのLiF層、厚さ1~25 nmのCa層、及び厚さ10~500 nmのAl層を有するLiF/Ca/Alを含む。また、BaF₂/Ca/Alを含むカソードも使用することができる。カソード物質は、通常、真空蒸着により堆積される。

30

【0088】

装置から生ずる光の放射のために、カソード、アノードのいずれか、又は双方が透明又は半透明であることが好ましい。透明アノードのための好適な材料には、ITO及び白金等の金属の薄層が含まれる。透明カソードのための好適な材料には、有機発光物質層に接する電子注入物質の薄層、及び該電子注入物質層上に重なる透明導電性物質のより薄い層が含まれ、例えば、Ca/Auを含むカソード構造である。カソードもアノードも透明でもなく半透明でもない場合、発光はデバイスのエッジを介して生ずる。このような透明性は、本発明のポリマーが開閉装置に用いられる場合には必要条件ではない。

40

【0089】

PLEDは、静止画像デバイス、すなわち、単一像のみを表示するデバイスとなり得る。最も単純な例において、該デバイスは、アノード、カソード及びエレクトロルミネセンスポリマーを具備し、各々はパターン化されていない。かかる装置は照明用又は固定画像

50

を表示する標識に好適である。あるいは、該デバイスは、変動画像デバイス、すなわち、エレクトロルミネセンス層の異なる領域が独立に処置を施され得るデバイスであり得る。このようなデバイスは、セグメント型、パッシブマトリックス又はアクティブマトリックスデバイスであり得る。

【0090】

本発明のポリマーは、デバイスの発光層を含み得、またはデバイスの電子伝達層を含み得る。該ポリマーは、好適ないかなる手段によっても堆積され得るが、溶液堆積法が好ましい。溶液堆積法には、スピンコーティング、ディップコーティング、ドクターブレードコーティング、スクリーン印刷、フレキソ印刷及びインクジェット印刷がある。インクジェット印刷が、高解像度の表示を製造できることから好ましい。

10

【0091】

有機発光素子は、電荷注入及びデバイス効率を改善するために、アノードとカソードの間に更に有機層を含み得る。特に、正孔伝達物質層がアノード上に配置され得る。正孔伝達物質は、デバイス中の電荷伝道を増加させる働きをする。当該分野で使用される好適な正孔伝達物質は、WO98/05187に記載されている、導電有機ポリマーポリスチレン・スルホン酸がドーブされたポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT: PSS)である。ドーブされたポリアニリン、又はTPD(N, N'-ジフェニル-N, N'-ピス(3-メチルフェニル)[1, 1-ピフェニル]-4, 4'-ジアミン)等の他の正孔伝達物質もまた使用することができる。デバイス効率の改善が求められている場合には、発光物質層とカソードの間に、電子伝達層又は正孔ブロッキング物質層を配置してもよい。WO04/084260に記載されているように、発光物質層と正孔注入物質層の正孔伝達層又は電子ブロッキング物質層を配置してもよい。

20

【0092】

有機発光素子の基板は、デバイスに機械的安定性を提供し、周囲からデバイスを密封する遮断壁として作用すべきである。光が基板を介してデバイスに入り、又はデバイスを出ることが所望される場合において、基板は透明又は半透明であるべきである。ガラスがその優れたバリア特性と透明性から基板として広く使用される。他の好適な基板には、WO02/23579に記載されているようなセラミック、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂及び環状オレフィン樹脂等のプラスチックがある。プラスチック基板は、不浸透性の持続を確実にするためにバリアコーティングを必要とし得る。基板は、EP094850に記載のガラスとプラスチックの複合材料のような複合材料を含み得る。

30

【0093】

有機発光素子は、大気からデバイスを密閉するための容器封入手段と共に提供される。容器封入の好適な方法として、金属缶又はガラスシートを用いて、カソード面上でデバイスを覆うこと、又はデバイス全体を覆う不浸透性フィルム(例えば、ポリマー層と無機物層との積層を含むフィルム)を提供することが挙げられる。

【0094】

他の有機電子デバイスはまた、薄膜トランジスタを含む開閉装置、電界効果トランジスタ、半導体デバイス、これらデバイスを含む積回路、および有機太陽電池にも及ぶ。

40

【0095】

本発明に係るモノマーの合成手順を下記実施例において説明する。これら実施例は、他の類縁体すべてに適用し得る一般的な方法を説明するものであることが理解されよう。

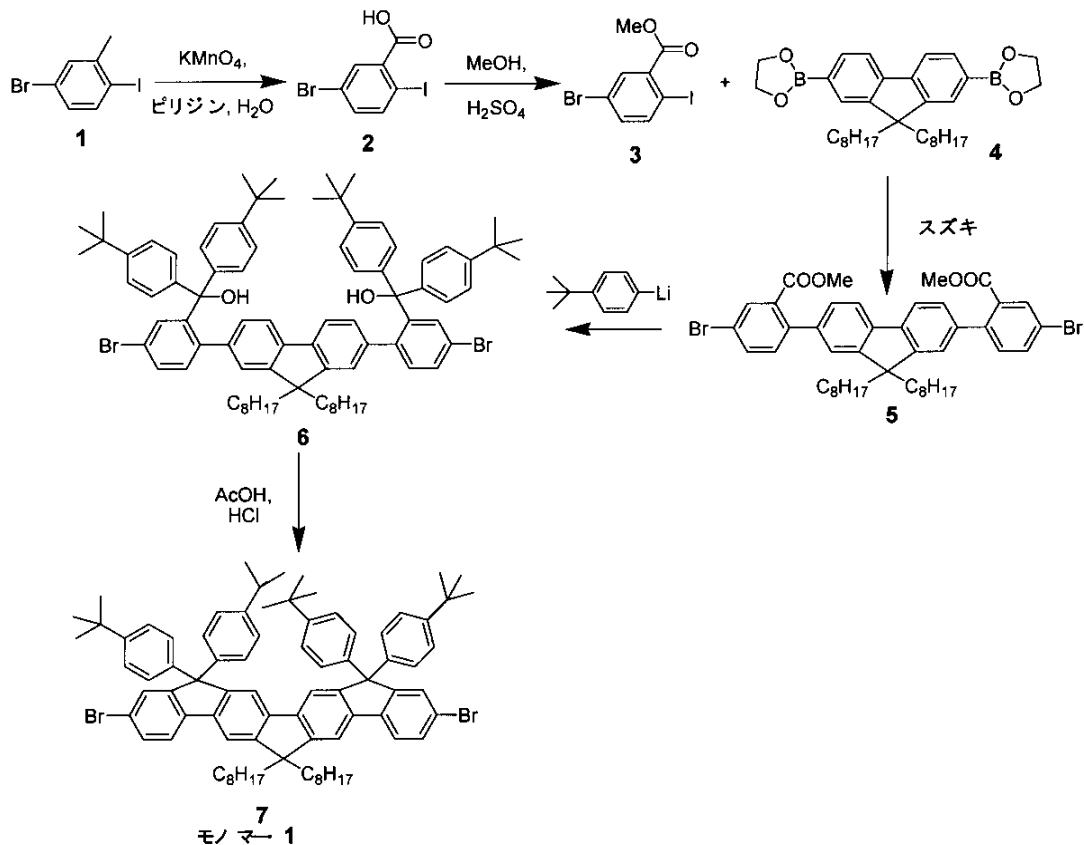
【実施例】

【0096】

1. モノマー1の合成手順

モノマー1の合成の全合成シーケンスを以下に示す。

【化20】



【0097】

上記合成シーケンスにおける各工程を以下に説明する。

【0098】

2-イオド-5-ブロモ-1-安息香酸(2)

100 mL 丸底フラスコに、5-ブロモ-2-イオドトルエン(1)(10.0 g、33.7 mmol、1.0当量)、ピリジン(100 mL)、脱イオン水(10 mL)及び過マンガン酸カリウム(13.31 g、84.3 mmol、2.5当量)を加えた。該フラスコには、還流冷却器、機械的過負荷攪拌器及び窒素注入口/排気管が取り付けられた。混合物を窒素下において加熱還流した(油浴100)。還流5時間後、薄層クロマトグラフ法(TLC)により、出発物質の一部が残っていることが示されたため、更に過マンガン酸カリウム1.3当量を加え、混合物を更に16時間還流した。この後のTLCでは、出発物質の一部が残っていることが示されたため、過マンガン酸塩を更に1.3当量加え、油浴の温度を110まで上げた。温度を上げてから4時間後、TLCにより反応が完了したことが示された。

40

【0099】

混合物を室温まで冷却し、トルエン200 mLと脱イオン水300 mL中に混合物を注いだ。相分離し、有機相を更に200 mLの脱イオン水で抽出した。水相を混合し、塩酸(10 M、120 mL)でpH<3まで酸性化し、固形物が形成した。得られた沈殿物を室温で30分間攪拌した。

【0100】

次いで、紫色の固体を炭酸ナトリウム水溶液で塩基性化し、過剰の過マンガン酸塩を除去するためにセライト(登録商標)濾過剤の詰め物に溶液を通した。ろ液を塩酸で酸性化し、形成される白色固体をプフナー器具を用いてろ過により回収した。ケーキを水(500 mL)で洗浄し、空気乾燥させた。次いで、白色固体を真空オープン中において50

50

で24時間乾燥させた。白色固体生成物2を分析した。

【0101】

$^1\text{H NMR}$ (D8-THF) : δ = 7.42 (dd, 1H, ArHa), 7.84 (s, 1H, ArHb), 7.95 (dd, 1H, ArHc).

収率 : 4.0 g、36%。

【0102】

メチル-2-イオド-5-ブロモ-1-ベンゾエート(3)

磁気攪拌棒、還流冷却器及び窒素注入口/排気管が取り付けられた500mL丸底フラスコ中で、MeOH(250mL)に工程1から安息香酸(2)(4.0g)を溶解した。これに濃硫酸(12M、2mL)を注意深く加え、溶液を16時間還流した。この後のTLCにより、出発物質の消費が完了していることが示された。

10

【0103】

溶液を周囲温度まで冷却し、減圧して溶媒を除去した。トルエン(100mL)及び20%炭酸ナトリウム水溶液(20mL)を加え、相が分離した。水相をトルエン(100mL)で再抽出し、混合した有機相を水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、(乾燥試薬を除去するために)ろ過し、ろ液からトルエンを減圧して除去した。

【0104】

生成物3はオイルとして得られた(3.05g、73%)。GCMSによる分析により、純度100%であることが示され、HPLC(保持時間8.3分)により純度99.8%であることが示された。

20

【0105】

$^1\text{H NMR}$ (D6-DMSO) : δ = 3.86 (s, 3H, -OMe), 7.42 (dd, 1H, ArHa), 7.84 (s, 1H, ArHb), 7.95 (dd, 1H, ArHc).

3及び4のスズキカップリングによるジエステル5の生成

還流冷却器、窒素注入口/排気管、機械的過負荷攪拌器及びスパージャー口が取り付けられた100mL三口丸底フラスコに、ジオクチルフルオレンビス(ブロン酸)エステル(4)(2.25g、4.2mmol、1.0当量)、前記メチルエステル(3)(3.05g、8.9mmol、2.1当量)、トルエン(25mL)及びAliquat(登録商標)336(0.5mL)を加えた。得られた溶液を室温で1時間、窒素ガスを拡散させることにより脱ガスした。触媒、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、(0.17g、3の3mol%)を加え、溶液を室温において15分間、窒素下で攪拌した。炭酸ナトリウム溶液(脱イオン水15mL中に1.53g、14.4mmol、3.0当量)を加え、混合物を窒素下において迅速に攪拌しながら95(油浴)まで加熱した。

30

【0106】

16時間後、TLCにより反応が不完全であることが示されたため、更に触媒0.17gを加え、溶液を95において更に6時間攪拌した。この後でのTLCにより反応が不完全であることが示されたため、反応物を更に72時間95で加熱した。

【0107】

混合物を室温まで冷却し、相が分離した。セライト(登録商標)の詰め物を通して有機相からパラジウム黒を除去し、ろ液を減圧により乾燥状態まで濃縮した。

40

【0108】

生成物5を、溶離液としてヘキサンを用いカラムクロマトグラフィにより精製した。これにより白色固体として主留分の生成物5(1.8g)を得(52%)、更に純度のより低い生成物0.5gを得た。

【0109】

主留分のHPLC分析(保持時間12.2分)により、純度98%であることが示された。

【0110】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl₃) : δ = 0.83 (t, 6H, CH₂-CH₃), 1.15 (s, br, 24H, -(CH₂)_n-), 1.20 (

50

t, 4H, -CH₂-fluorene), 1.95 (dt, 4H, -CH₂-CH₃), 3.61 (s, 6H, -OMe), 7.22 (s, 2H, Ar), 7.28 (d, 2H, Ar), 7.35 (d, 2H, Ar), 7.65 (dd, 2H, Ar), 7.75 (dd, 2H, Ar), 7.97 (s, 2H, Ar)。

【0111】

5のアリール化によるジオール6の取得

磁気攪拌器、窒素注入口/排気管、内部低温度の検温器及び隔壁注入口が取り付けられた100 mL丸底フラスコに、1-ブロモ-4-tert-ブチルベンゼン(1.817 g、8.53 mmol、4.1当量)及び無水THF(20 mL)を加えた。得られた溶液を-78℃まで冷却した。n-ブチルリチウム(ヘキサン中、2.5 M)(3.41 mL、8.53 mmol、4.1当量)を、-65℃以下の内部温度を維持しながら注射器により滴下して加えた。反応混合物を<-70℃において3時間攪拌した後、無水THF(20 mL)中のエステル5(1.70 g、2.08 mmol、1.0当量)を加え、再び内部温度を-65℃以下に保った。溶液を18時間、徐々に室温まで温めた。

10

【0112】

トルエン(50 mL)を反応混合物に加え、溶液を脱イオン水(300 mL)に注いだ。混合物を室温で30分間攪拌し、相を分離させた。水相をトルエン(2×20 mL)で抽出し、有機相を混合した。トルエン相を減圧により乾燥状態になるまで濃縮し、固体が残存した。

【0113】

生成物を、ヘキサン/ヘキサン中5%ジエチルエーテル勾配のシリカゲルクロマトグラフィを用いて精製し、白色固体として生成物6を得た。

20

【0114】

HPLCにより、閉環及び開環生成物の混合物、全純度90%、精製収率1.1 g(41%)であることが示された。

【0115】

6から7への閉環

前工程からの混合物、化合物6(1.1 g)を、磁気攪拌器が取り付けられた100 mL丸底フラスコ内で氷酢酸(20 mL)に溶解し、塩酸(1 mL)を加えた。TLCにより転化の完了が示されるまで溶液を16時間加熱還流した。

【0116】

溶液を脱イオン水(30 mL)に注ぎ、トルエン(30 mL)を加えた。得られた混合物を室温で15分間攪拌し、相を分離させた。水相を20 mLのトルエンで更に抽出し、有機相を混合した。トルエン相を硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ液から減圧により溶媒を除去した。粗固体を減圧により乾燥させ、HPLC(保持時間12.3分)純度92%の白色固体を得た。

30

【0117】

生成物7をトルエン及びアセトニトリルの混合物から再結晶させ、HPLC純度97.54%の生成物を得た。同じ溶媒混合物から更なる精製により重合に十分な純度を有する生成物7を得た。

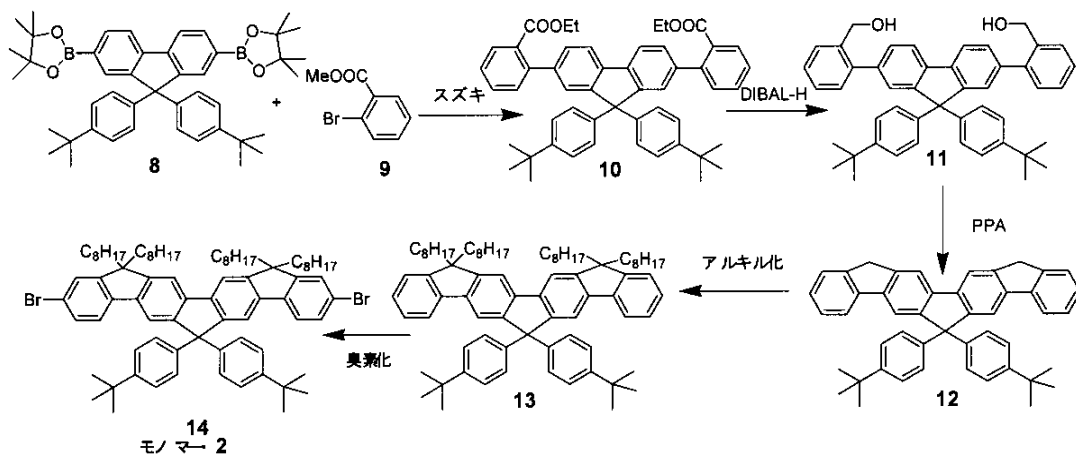
【0118】

2.モノマー2の合成手順

モノマー2の合成の全合成シーケンスを以下に示す。

40

【化 2 1】



10

【 0 1 1 9 】

上記合成シーケンスにおける各工程を以下に説明する。

【 0 1 2 0 】

スズキ生成物 1 0

機械的過負荷攪拌器、還流冷却器および窒素注入口／排気管が取り付けられた 1 L 三口丸底フラスコに、ビス(ピナコール)エステル(8)(50.0 g、73.3 mmol、1.0 当量)、プロモエチルベンゾエート(9)(30 g、157.0 mmol、2.14 当量)、トルエン(300 mL)および Aliquat(登録商標)336(0.5 g)を加えた。得られた溶液を室温で 1 時間、窒素ガスを拡散させることにより脱ガスし、その後、攪拌を開始し、フラスコを正の窒素圧下に置いた。次いで、触媒、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(0.41 g、0.59 mmol、0.008 当量)を加えた後、窒素下で室温において 15 分間攪拌した。次いで、塩基、すなわち脱イオン水(200 mL)中の炭酸ナトリウム(36.05 g、340 mmol、4.64 当量)を加え、溶液を 16 時間加熱還流した。

20

30

【 0 1 2 1 】

この後における TLC により反応が完了したことが示された。相が分離し、水相をトルエン(250 mL)で抽出した。混合したトルエン相をセライト(登録商標)濾過剤を通してろ過し、セライト(登録商標)をトルエン(1000 mL)で洗浄した。次いで、ろ液を減圧により乾燥状態となるまで濃縮した。

【 0 1 2 2 】

粗生成物をヘキサンから粉砕し、ブフナー器具を用いて濾過により生成物を得た。ケーキをヘキサン(250 mL)で洗浄し、24 時間減圧して乾燥した。生成物 10 を白色固体として単離した(42.3 g、82%)。HPLC により、保持時間 11.98、純度 92.57% であることが示された。

40

【 0 1 2 3 】

還元性生物 1 1

機械的過負荷攪拌器、窒素注入口／排気管、低温度の検温器、均圧滴下漏斗が取り付けられた 500 mL 三口丸底フラスコに、ジエステル 10(18.5 g、26.0 mmol、1.0 当量)及びジクロロメタン(185 mL)を加えた。得られた溶液を窒素下、室温において攪拌し、DIBAL-H(ヘキサン中、1 M)(132 mL、132.0 mmol、5.0 当量)を滴下漏斗を介して滴下により加えた。添加が終了した後、反応混合物を室温で一晩攪拌した。この後における TLC(mini work-up)により、反応が完了したことが示された。ロッシェル塩の 10% w/v 水溶液中にこの混合物を徐々に注いだ。室温で 30 分間強く攪拌した後、層が分離した。水相を DCM(250 mL)で再び抽

50

出した。混合したDCM層を水(250 mL)で洗浄し、次いで減圧により乾燥状態になるまで濃縮した。

【0124】

生成物11をヘキサンから粉碎により精製した。生成物をブフナー器具を用いて単離し、ケーキをヘキサン(300 mL)で洗浄した。生成物を24時間減圧して乾燥した。収率(12.1 g、72%)。HPLCによりRt(保持時間)9.46分において一つのピークが示された。(純度99.29%)

環化生成物12

磁気攪拌棒および窒素注入口/排気管が取り付けられた50 mL三口丸底フラスコに、ジオール11(1.5 g、2.0 mmol、1.0当量)及びジクロロメタン(15 mL)を加えた。溶液を室温で攪拌し、トリフルオロメタンスルホン酸(1.05 g、7.0 mmol、3.0当量)を注意深く加えた。溶液の色が淡緑色から黒色に変化した。溶液を室温で1時間攪拌した後、トルエン(50 mL)で希釈し、水(50 mL)中へクエンチした。生成物をトルエンで抽出し、有機相を減圧により乾燥状態になるまで濃縮した。

【0125】

次いで混合物をIPA(50 mL)で粉碎し、生成物を濾過により回収した。ケーキを新鮮なIPA(25 mL)で洗浄し、空気乾燥した後、24時間減圧して乾燥した。生成物12を、白色固体として得た(0.8 g、72%)。

【0126】

アルキル化生成物13

低温度の検温器、機械的過負荷攪拌器、窒素注入口/排気管、隔壁キャップ注入口が取り付けられた1 L三口丸底フラスコに、12(1.0 g、1.6 mmol、1.0当量)および無水THF(10 mL)を加えた。得られた溶液を窒素下において-78℃まで冷却し、n-ブチルリチウム(ヘキサン中、2.5 M)を注射器により滴下して加えた。得られた溶液を1時間、室温まで温め、次いで-78℃に再冷却した。オクチルプロミド(0.8 g、4.1 mmol、2.5当量)を加え、溶液を16時間、室温まで温めた。

【0127】

この後、溶液を-78℃まで冷却し、n-ブチルリチウム(ヘキサン中、2.5 M)の2回目のアリコート(1.65 mL、4.1 mmol、2.5当量)を注射器により滴下して加えた。得られた溶液を1時間、室温まで温め、次いで-78℃まで再冷却した。オクチルプロミド(0.8 g、4.1 mmol、2.5当量)を加え、溶液を16時間、室温まで温めた。

【0128】

TLCにより反応が完了していることが示された。ジエチルエーテル中の無水HCl(2 M)(5.0 mL、10 mmol、6.0当量)を滴下により添加して反応をクエンチした。溶液を減圧により乾燥状態になるまで濃縮し、過剰試薬をKugelrohr蒸留により除去した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィによりヘキサンを使用して精製した。生成物13を白色固体として得た(0.75 g、70%)。HPLCにより13.253分のRtが示された。

【0129】

臭素化生成物14

磁気攪拌器及び窒素注入口/排気管が取り付けられた25 mL丸底フラスコ中で、モノマー前駆体13(0.5 g、0.474 mmol、1.0当量)をジクロロメタン(2 mL)中に溶解した。溶液を0℃まで冷却し、臭素(0.1 mL、1.18 mmol、2.5当量)をマイクロ注射器により滴下して加えた。得られた溶液を暗い場所で24時間攪拌した時には、TLCにより反応が完了したことが示された。

【0130】

溶液を炭酸ナトリウム溶液(20%水性)(50 mL)中に注ぎ、生成物をトルエン中に抽出した(2×25 mL)。トルエン相を混合し、10%のチオ硫酸ナトリウム水溶液

10

20

30

40

50

(2 × 30 mL)、水(2 × 30 mL)で洗浄し、次いで減圧して乾燥状態になるまで濃縮した。小さなシリカゲルカラムを用いた精製(溶離液としてヘキサン)により、オフホワイトの固体として生成物を得た(0.4 g、75%)。

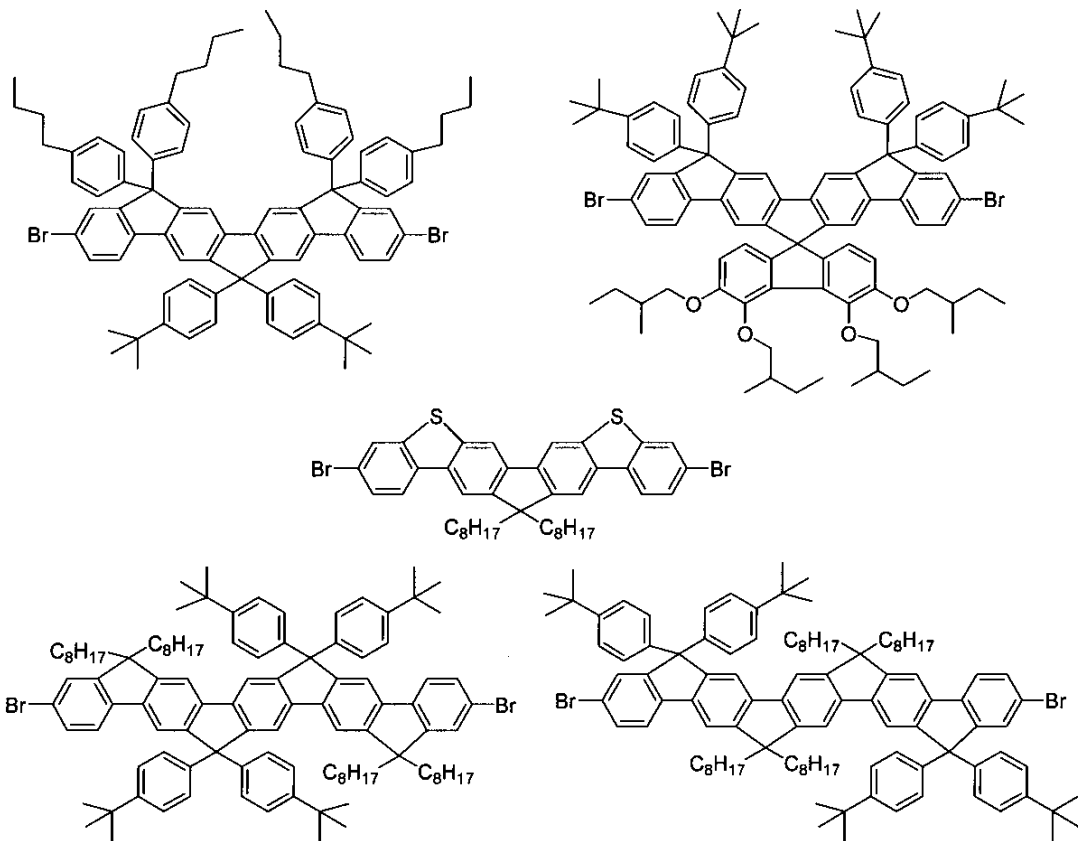
【0131】

HPLCにより新規な保持時間Rt 8.591が示された。アセトニトリル及びトルエン混合物から再結晶を繰り返すことにより、重合に関し要求される基準になるまで精製を行った。

【0132】

本発明に係る他のジインデノフルオレンモノマー及びヘテロ原子類縁体をモノマー1及びモノマー2に関する上記方法に類似の方法により調製した。調製したモノマーの一部を以下に示す。

【化22】



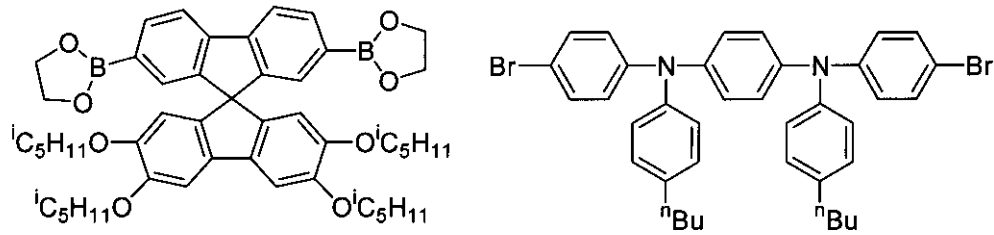
【0133】

ポリマー例

ポリマー1

モノマー1(48mol%)、「スピロフルオレン」(50mol%)及び「BTA」(2mol%)を含有する青色エレクトロルミネセンスポリマーを、WO00/53656に記載の方法に従いスズキ重合により調製した。比較のために、モノマー1を「アルキルインデノフルオレン」モノマーにより置き換えたことを除き同一のポリマー、比較ポリマー1を調製した。

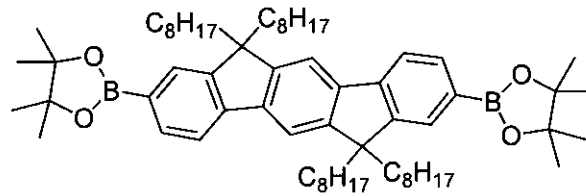
【化23】



スピロフルオレン

BTA

10



"アルキルインデノフルオレン"

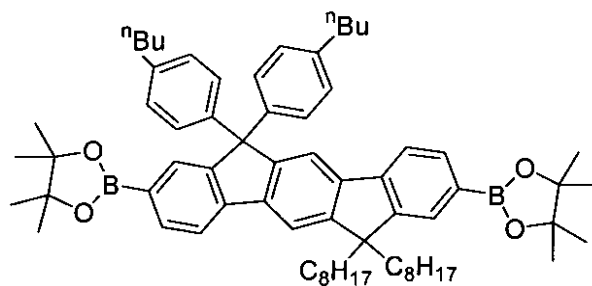
【0134】

20

ポリマー2

モノマー1 (50mol%)、「アルキルインデノフルオレン」(48mol%)及び「BTA」(2mol%)を含有する青色エレクトロルミネセンスポリマーを、WO00/53656に記載の方法に従いスズキ重合により調製した。比較のために、モノマー1を「アルキル-アリール-インデノフルオレン」モノマーにより置き換えたことを除き同一のポリマー、比較ポリマー2を調製した。

【化24】



"アルキルアリールインデノフルオレン"

30

40

【表 1】

ポリマー	LUMO	CIE (x, y)
ポリマー1	-2.38	0.20, 0.20
比較ポリマー1	-2.31	0.16, 0.22
ポリマー2	-2.27	0.194, 0.192
比較ポリマー2	-2.16	0.17, 0.14

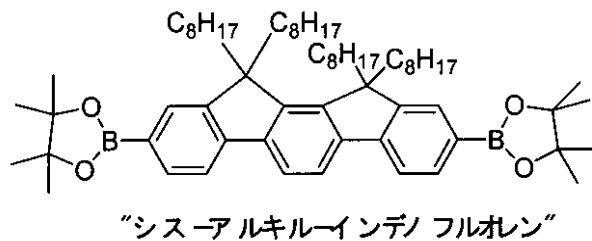
10

【0135】

ポリマー3

モノマー1 (48 mol%)、「シス-アルキル-インデノフルオレン」 (50 mol%) 及び「BTA」 (2 mol%) を含有する青色エレクトロルミネセンスポリマーを、WO00/53656に記載の方法に従いスズキ重合により調製した。

【化25】



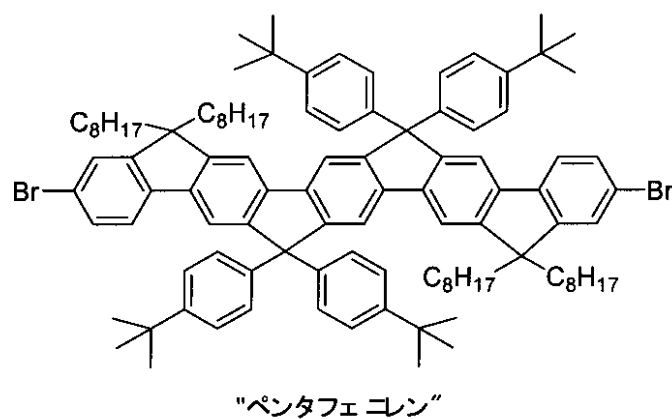
20

【0136】

ポリマー4

モノマー1 (50 mol%)、「ペンタフェニレン」 (50 mol%) 及び「BTA」 (2 mol%) を含有する青色エレクトロルミネセンスポリマーを、WO00/53656に記載の方法に従いスズキ重合により調製した。

【化26】



40

【0137】

これらの結果からわかるように、本発明に係る繰り返し単位を含有するポリマーは、発

50

光色に重大な影響を及ぼすことなく、比較ポリマーよりLUMOレベルが深い。

【0138】

従って、本発明に係るポリマーは、青色エレクトロルミネセンス物質等の幅広いバンドギャップ物質を含む、エレクトロルミネセンスポリマーに優れた電子伝達特性を提供することができる。

【0139】

本発明は、特定の模範的形態に関して記載されているが、精神及び本特許請求の範囲に記載の発明の範囲から離れることなく、ここに記載の特徴の様々な修飾、変形および/または組合せが当業者に明らかであることが理解されよう。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 H 0 1 L 51/05 (2006.01) H 0 1 L 29/28 1 0 0 A
 H 0 1 L 51/30 (2006.01) H 0 1 L 29/28 2 5 0 G

(74)代理人 100084618
 弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100103034
 弁理士 野河 信久

(74)代理人 100140176
 弁理士 砂川 克

(74)代理人 100092196
 弁理士 橋本 良郎

(74)代理人 100100952
 弁理士 風間 鉄也

(72)発明者 マッカーナン、メアリー
 イギリス国、コッテンハム、リー・クローズ 1 2

(72)発明者 タウンズ、カール
 イギリス国、シーエム24・8エイチピー、エセックス、マウントフィチェット - スタンステッド
 、シルバー・ストリート 1 9 3、クラウン・カッタージ

審査官 井津 健太郎

(56)参考文献 国際公開第2004/041901(WO, A1)
 特開2005-171258(JP, A)
 JACOB, J. et al, Ladder-Type Pentaphenylenes and Their Polymers: Efficient Blue-Light E
 mitters and Electron-Accepting Materials via a Common Intermediate, Journal of the Ame
 rican Chemical Society, 2004年 5月12日, Vol.126, No.22, p.6987-6995
 Collective orientation dynamics in semi-rigid polymers, Colloid and Polymer Science,
 2004年, Vol.282, No.8, p.867-873

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C 0 8 G 6 1 / 0 0 - 6 1 / 1 2
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)